

A13

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001181169 A

(43) Date of publication of application: 03.07.01

(51) Int. Cl

A61K 7/48
A61K 7/00

(21) Application number: 11366848

(22) Date of filing: 24.12.99

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: OKADA JOJI
SANO TOMOHIKO
SUZUKI KEIKO
MORIYAMA MASAAKI

(54) COSMETIC

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cosmetic excellent in preventing and ameliorating effects on a skin aging.

SOLUTION: This cosmetic comprises (A) a vegetable ingredient having dermis tightening actions and (B) a compound selected from an amide derivative, an amine derivative and a guanidine derivative.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181169

(P2001-181169A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/48
7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/48
7/00

マークコード(参考)

4 C 0 8 3
K

審査請求 有 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-366848

(22)出願日 平成11年12月24日(1999.12.24)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 岡田 譲二

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 佐野 友彦

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(74)代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

【課題】 皮膚老化の予防・改善効果に優れた化粧料を
提供すること。

【解決手段】 次の成分(A)及び(B)、(A)真皮引き締め
作用を有する植物成分、(B)アミド誘導体、アミン誘導
体及びグアニジン誘導体から選ばれる化合物を含有する
化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)及び(B)、

(A)真皮引き締め作用を有する植物成分

(B)アミド誘導体、アミン誘導体及びグアニジン誘導体から選ばれる化合物
を含有する化粧料。

【請求項2】 (A)真皮引き締め作用を有する植物成分が、イチョウ、コウソウ、ヒバマタ、カミツレ、シソ、トウニン、ニンジン、ウイキョウ、クワ、ゲンチアナ、ゴボウ、シイタケ、ニンニク、ホップ、ボタンピ、ユキノシタ、レタス、ブクリヨウ、ローズマリー、レンゲ、キウイ、サルビア及びシモツケソウから選ばれる植物の成分である請求項1記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮膚老化の予防・改善効果を有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】皮膚の老化の原因としては、主に加齢、乾燥、酸化、太陽光(紫外線)等が挙げられている。それらにより、皮膚真皮におけるコラーゲン、エラスチン、ヒアルロン酸などのムコ多糖の減少、紫外線による細胞の損傷等が起こり、その結果、皮膚の老化が生じると考えられている。

【0003】真皮の繊維組織を作る細胞は太陽光線への露出や年齢の増加とともに小さくかつ少くなり、特にコラーゲン繊維が大きく失われ、真皮の退化、皮下脂肪組織の減少などにより皮膚が老化し、これが主にしわ、弛緩及び弾力性損失の原因となる。従来このような老化作用によるしわを抑制したり、治療したりするために、種々の組成物や方法が提案されている(特開昭62-185005号公報、特開昭62-502546号公報、特開平2-72157号公報、特開平2-288822号公報等)が、その老化予防・改善効果は十分なものではなかった。

【0004】従って、本発明の目的は、皮膚老化の予防・改善効果に優れた化粧料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の成分(A)及び(B)、

(A)真皮引き締め作用を有する植物成分

(B)アミド誘導体、アミン誘導体及びグアニジン誘導体から選ばれる化合物
を含有する化粧料を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる成分(A)の植物成分としては、イチョウ、コウソウ、ヒバマタ、カミツレ、シソ、トウニン、ニンジン、ウイキョウ、クワ、ゲンチアナ、ゴボウ、シイタケ、ニンニク、ホップ、ボタンピ、ユキノシタ、レタス、ブクリヨウ、ローズマリー、レンゲ、キウイ、サルビア、シモツケソウ等の成分

が挙げられる。

【0007】これらの植物成分としては、当該植物自体又はその抽出物、水蒸気蒸留物若しくはその圧搾物のいずれであってもよい。植物自体を用いる場合は、植物そのまま又はその乾燥粉碎物を用いることができる。植物の抽出物は、例えば上記植物の粉碎物を、常温又は加温下に溶剤により抽出するか又はソックスレー抽出器等の抽出器具を用いて抽出し、又はこれを希釈し濃縮し又は乾燥することにより得られる。植物の水蒸気蒸留物は、

10 植物又は上記で得られた抽出物を常法に従って水蒸気蒸留することにより得られる。植物の圧搾物は、植物を常法に従って圧搾することにより得られる。更に水蒸気蒸留法、抽出法、圧搾法等を用いて精油としたものを用いることもできる。

【0008】成分(A)の植物成分として抽出物を用いる場合における抽出溶媒としては、水;メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類;テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の鎖状及び環状エーテル類;ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類;n-ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等の炭化水素類;トルエン等の芳香族炭化水素類;ポリエチレングリコール等のポリエーテル類;ピリジン類;塩化ナトリウム溶液などが挙げられ、これらを1種以上用いることができる。

【0009】これらの抽出物は、液々分配、加溶媒沈殿物の除去等の技術により、上記抽出物から不活性な夾雑物を除去し、更に必要により公知の方法で脱臭、脱色等の処理を施してから用いてもよい。また適当な分離手段、例えばゲルfiltration、クロマトグラフィー、精密蒸留等により活性の高い画分を分画して用いることができる。

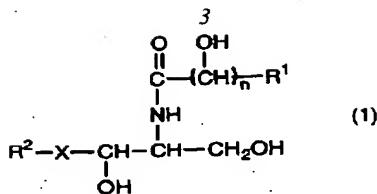
【0010】本発明化粧料への植物成分の配合量としては、真皮引き締め活性の観点から、全組成に対し抽出液の固形分換算で0.00001~20重量%、特に0.0001~10重量%が好ましい。

【0011】本発明においては、上記植物成分(A)と、以下の保湿性成分(B)とを組合せて用いる。

【0012】成分(B)のうち、アミド誘導体としては、次の一般式(1)又は(2)で表される天然セラミド類あるいは合成セラミド類、セレブロンド等が挙げられる。

【0013】

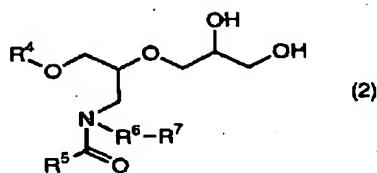
【化1】



【0014】〔式中、R¹は炭素数12~32のアルキル基又はアルケニル基を示し、R²は炭素数10~26のアルキル基又はアルケニル基を示し、Xは単結合、-CH(OR³)-（R³はH又は-CO-CHOH-R¹を示す）、-CH=CH-又は-OCH₂-、nは0又は1を示す。〕

【0015】

【化2】



【0016】〔式中、R⁴及びR⁵は同一又は異なって水酸基が置換していてもよい炭素数1~40の炭化水素基を示し、R⁶は単結合又は炭素数1~6の2価の炭化水素基を示し、R⁷は水素原子、炭素数1~12のアルコキシ基又は2,3-ジヒドロキシプロポキシ基を示す。ただし、R⁶が単結合のときR⁷は水素原子である。〕

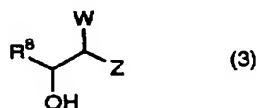
【0017】一般式(1)の化合物として、タイプII~タイプVIの天然セラミドが挙げられる。また、一般式(2)で表される化合物は、特開平8-319233号公報に記載されている化合物であり、このうち、N-[2-(2,3-ジヒドロキシプロピオキシ)-3-ヘキサデシロキシプロピル]-N-3-メトキシプロピルテトラデカナミドが特に好ましい。またセレブロシドとしては、グルコセレブロシド、ガラクトセレブロシド等が挙げられる。

【0018】これらアミド誘導体は、単独で又は2種以上を組合せて使用でき、本発明化粧料への配合量は、0.01~50重量%、特に1~20重量%が好ましい。また、細胞間脂質成分であるコレステロール、コレステロールエステル、コレステロールサルフェート、炭素類12以上の脂肪酸等と混合して使用できる。

【0019】成分(B)のうちアミン誘導体としては、スフィンゴシン類；一般式(3)又は(4)で表されるスフィンゴシン類縁体；セリン、トレオニン、ヒドロキシプロリン、アルギニン、リジン以外のアミノ酸などが挙げられる。

【0020】

【化3】

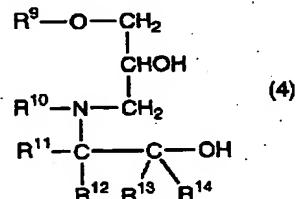


10

【0021】〔式中、R⁸は、水酸基が置換していてもよい炭素数1~40の炭化水素基を示し、Wはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基又はトリメチルアンモニウミル基を示し、Zはヒドロキシメチル基、カルボキシ基又は-CH₂O-PO(OH)₂を示す。〕

【0022】

【化4】



【0023】〔式中、R⁹は炭素数4~40の炭化水素基を示す。R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は同一又は異なる水素原子又は水酸基が置換していてもよい炭素数1~10の炭化水素基を示す。〕

【0024】スフィンゴシン類としては、例えば、スフィンゴシン(スフィンゲニン)、ジヒドロスフィンゴシン(スフィンガニン)、フィトスフィンゴシン、デヒドロスフィンゴシン、デヒドロフィトスフィンゴシン、スフィンガジエニン及びこれらのN-メチル体又はN,N-ジメチル体等が挙げられる。これらの化合物は、炭素数が12~24であるものが好ましく、例えばN-オレオイルジヒドロスフィンゴシン、N-ステアロイルフィトスフィンゴシン、N-(α-ヒドロキシベヘノイル)ジヒドロスフィン等がより好ましい。

【0025】一般式(3)で表される化合物は、特開平6-271446号公報記載の、一般式(4)で表される化合物は、特開平5-194185号公報記載のスフィンゴシン類縁体である。

【0026】セリン、トレオニン、ヒドロキシプロリン、アルギニン、リジン以外のアミノ酸としては、グリシン、アラニン、β-アラニジ、バリン、ロイシン、フェニルアラニン、チロシン、メチオニン、システイン、プロリン、トリプトファン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、オルニチン、アミノ安息香酸、それらの誘導体等が挙げられる。

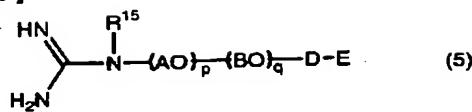
【0027】これらアミン誘導体のうち、1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソステアリルオキシ-2-プロパンオール、トリメチルグリシン、及びフィトスフィンゴシンが特に好ましい。

【0028】これらアミン誘導体は、単独で又は2種以上を組合せて使用でき、その本発明化粧料への配合量は0.0001~30重量%、特に0.01~5重量%が好ましい。

【0029】本発明に用いるグアニジン誘導体としては、一般式(5)~(7)で表されるグアニジン誘導体又はそれらの塩が挙げられる。

50 【0030】

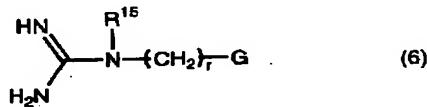
【化5】



【0031】〔式中、A及びBは同一又は異なって、炭素数2～8のアルキレン基を示し、Dは単結合、カルボニル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～6の2価の炭化水素基を示し、Eは水素原子、低級アルキル基、アーテル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、pは1～6の数を示し、qは0～6の数を示し、R¹⁵は水素原子、低級アルキル基又は-(AO)_p-(BO)_q-D-Eを示す。ただし、R¹⁵がメチル基の場合、-(AO)_p-(BO)_q-D-Eはヒドロキシエチル基ではない。〕

【0032】

【化6】



【0033】〔式中、R¹⁵は前記と同じ意味を示し、Gは水素原子、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基又はリン酸基を示し、rは1～10の数を示す。〕

【0034】

【化7】



【0035】〔式中、Yはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、-CH₂NHCH₂-又は-CH₂OCH₂-を示し、R¹⁶及びR¹⁷は同一又は異なって水素原子、アルキル基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基又はアミジノ基を示す。〕

【0036】これらグアニジン誘導体のうち、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン、N-アミジノ-L-プロリン、コハク酸2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジンが特に好ましい。

【0037】これらグアニジン誘導体は、単独で又は2種以上を組合せて使用でき、その本発明化粧料への配合量は0.01～50重量%、特に0.1～15重量%が好ましい。

【0038】以上の(B)成分のうち、皮膚老化の予防・改善効果、配合安定性、低刺激性、入手容易性等の点から、タイプII～タイプVIの天然セラミド、N-[2-(2,3-ジヒドロキシプロピオキシ)-3-ヘキサデシロキシプロピル]-N-3-メトキシプロピルテトラデカナミド、前記スフィンゴシン類、1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソ

ステアリルオキシ-2-プロパノール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン、N-アミジノ-L-プロリンが好ましい。

【0039】本発明の化粧料には、上記必須成分のほか必要に応じて、水、油剤、ワックス、シリコーン、界面活性剤、低級アルコール、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ケトカルボン酸、水溶性高分子増粘剤、pH調整剤、香料、酸化防止剤、キレート剤、色素、顔料、防腐剤、葉効成分、保湿剤、粉体、紫外線吸収剤、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の無機物などを配合できる。

【0040】本発明の化粧料は、常法に従い、成分(A)及び(B)並びに適宜任意成分を混合することにより調製できる。その形態は、液状、クリーム状、O/W型又はW/O型の乳化型、錠剤、カプセル剤、散剤、顆粒剤、シート状、エアゾール等、様々な剤型とすることができる。また化粧料の種類としては、ローション、エッセンス、クリーム、乳液等のスキンケア化粧料、マークアップ化粧料、皮膚洗浄剤、入浴剤等、どのようなものでもよい。

【0041】

20 【実施例】以下の実施例における植物抽出物は、各植物の粉碎物1kgを5リットルの抽出溶媒に室温で1週間浸漬して溶媒可溶成分を抽出し、更に残渣について同様の操作を繰り返し、合計10リットルの抽出液を得、その溶媒を留去し減圧乾固することにより製造したものである。

【0042】実施例1～8及び比較例1～7

表1に示す配合で常法に従って化粧料を製造し、その老化改善効果を評価した。この結果を表2に示す。

【0043】評価方法

30 10名のパネラーにより、各化粧料を朝夜1回ずつ1ヶ月間全顔に塗布し、しわ改善効果については専門判定者の目視判定により、ハリ改善効果についてはパネラーの自己申告により、それぞれ下記基準に従って評価した。

【0044】(1)しわ改善効果評価基準

スコア1：しわが完全に消失

スコア2：しわがあるのか無いのか分からない

スコア3：しわが少しある

スコア4：しわが非常にある

【0045】(2)ハリ改善効果評価基準

40 スコア-1：悪化した

スコア0：変わらない、分からない

スコア1：わずかにハリが出た

スコア2：ややハリが出た

スコア3：ハリが出た

スコア4：とてもハリが出た

【0046】

【表1】

	比較例							実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
ヒバマタエキス(水抽出物)		2						2			2		2		
イチョウエキス (1,3-ブチレングリコール抽出物)			2					2	2	2		2		2	
アミド誘導体1								2	2						
アミド誘導体2									2						
アミド誘導体3										2					
アミド誘導体4											2				
アミン誘導体1				2								2			
アミン誘導体2					2								2		
グアニジン誘導体1						2								2	
グアニジン誘導体2															2
グリセリン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノステアレート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
精製水	93	91	91	91	91	91	91	89	89	89	89	89	89	89	89

【0047】アミド誘導体1：グルコセレブロシド
アミド誘導体2：特開昭63-192703号公報記載の牛脳より得られた天然セラミド
アミド誘導体3：セラミドIII（コスマファーム社製）
アミド誘導体4：N-[2-(2,3-ジヒドロキシプロピオキシ)-3-ヘキサデシロキシプロピル]-N-3-メトキシプロピルテトラデカナミド
アミン誘導体1：フィトスフィンゴシン（コスマファーム社製）
アミン誘導体2：1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソステアリルオキシ-2-プロパノール
グアニジン誘導体1：2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン
グアニジン誘導体2：N-アミジノ-2-プロリン

【0048】

【表2】

20

		しわ改善効果	ハリ改善効果
比較例	1	3.99±0.25	0.10±0.87
	2	3.41±0.14	1.5±0.84
	3	3.50±0.18	1.3±0.82
	4	3.50±0.19	0.2±0.87
	5	3.10±0.20	0.3±0.80
	6	3.69±0.20	0.5±0.80
	7	3.82±0.20	0.3±0.80
実施例	1	2.69±0.20	2.7±0.87
	2	2.60±0.18	2.8±0.85
	3	2.60±0.15	2.6±0.88
	4	2.69±0.19	3.0±0.85
	5	2.45±0.18	3.2±0.77
	6	2.48±0.20	3.2±0.78
	7	2.79±0.15	3.4±0.77
	8	2.77±0.15	3.5±0.76

30

40

【0049】表2から明らかなように、実施例1～8の化粧料は、比較例1～7の化粧料より、しわ改善効果及びハリ改善効果に優れていた。

【0050】

実施例9 保湿ローション

(成分)

	(重量%)
1) ヒバマタ抽出物(全藻の水抽出物)	0.2
2) エタノール	6.0
3) 2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン	2.0

9

4) トリメチルグリシン (味の素社製)	2.5
5) 加水分解アーモンド抽出物	0.8
6) N-アミジノ-L-プロリン	1.5
7) グリセリン	3.0
8) パラオキシ安息香酸メチル	0.2
9) トリスエトキシエトキシエチルfosfate	5.0
10) 精製水	バランス

【0051】 (製法) 10) に 1)、3) ~ 7) 及び 9) *ーションを得る。

を加え溶解させる (水部)。2) に 8) を溶解させる 【0052】

(アルコール部)。水部にアルコール部を加え、保湿ロ *10

実施例10 保湿エッセンス

(成分)	(重量%)
1) 酸性多糖類*1	0.2
2) キサンタンガム	0.5
3) エタノール	6.4
4) 1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソステアリル オキシ-2-プロパノール	0.2
5) フィトスフィンゴシン (コスマファーム社製)	0.2
6) コハク酸2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン	2.5
7) ジメチルポリシロキサン (5cs, 信越シリコーン社製)	0.8
8) 乳酸	0.5
9) グリセリン	12.0
10) ジブロピレングリコール	3.0
11) パラオキシ安息香酸メチル	0.2
12) ポリオキシエチレン(20)イソセチルエーテル	0.3
13) ヒバマタ抽出物 (全藻の水抽出物)	0.2
14) イチョウ抽出物 (全草の1,3-ブチレングリコール抽出物)	0.2
15) 精製水	バランス

*1 : 特開昭64-10997号公報の実施例1に準じて製造したチューベロースのカ

ルス由来の酸性ヘテロ多糖類。

【0053】 (製法) 15) に 2) を加え、加熱溶解後、室温まで冷却する (水部)。3) に 9) ~ 12) を加え溶解させる (アルコール部)。水部に 4) ~ 8) を加え、

次にアルコール部を加えた後、1)、13) 及び 14) を加え、保湿エッセンスを得る。 【0054】

実施例11 保湿クリーム

(成分)	(重量%)
1) ワセリン	8.0
2) N-(3-ヘキサデシロキシ-2-ヒドロキシプロビル)-N-2- ヒドロキシエチルヘキサデカナミド	2.0
3) スクワレン	20.0
4) セタノール	5.0
5) モノステアリン酸グリセリン	2.0
6) ポリオキシエチレン(20)モノラウリン酸ソルビタン	2.0
7) パラオキシ安息香酸エチル	0.2
8) アルギニン	0.1
9) セラミドIII (コスマファーム社製)	0.5
10) トリメチルグリシン (味の素社製)	0.6
11) リン酸一水素ナトリウム	0.86
12) グリセリン	5.0
13) 1,3-ブチレングリコール	5.0
14) ヒバマタ抽出物 (全藻の水抽出物)	0.2

II

15) ゴボウ抽出物 (全草の水抽出物)	0.2
16) ジメチルポリシロキサン (シリコーンKF96A, 信越シリコーン社製, 5cs)	3.0
17) アスナロ抽出物 (50重量%, 1,3-ブチレングリコール抽出物)	1.0
18) 香料	適量
19) 精製水	バランス

【0055】(製法) 1) ~ 7) を80℃に保つ(油相)。8) ~ 17) を19) に溶解した水相に、攪拌しながら油相を加えた後、18) を加える。ホモミキサー処理 *10

*後、急冷して保湿クリームを得る。

【0056】

実施例12 保湿エアゾール製剤

(成分)	(重量%)
1) 実施例10で製造した保湿エッセンス	98.1
2) 炭酸ガス	1.9

【0057】(製法) 1) をエアゾール缶に入れ、減圧下で脱気した後に、容器を25℃に保ち、2) を加圧充填し、保湿エアゾール製剤を得た。

【0058】実施例9~12で得られた化粧料は、いずれも皮膚老化の予防・改善効果に優れるとともに、保湿柔軟効果に優れ、しかも褐変などの外観変化の生じないも※20

(パック剤組成物の処方)

(成分)	(重量%)
1) イソステアリルグリセリルエーテル	2.0
2) 1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソステアリルオキシ-2-プロパノール	0.1
3) コハク酸2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン	5.0
4) ポリアクリル酸ソーダ	6.0
5) ポリアクリル酸	2.5
6) グリセリン	25.0
7) ミリスチン酸イソプロピル	2.0
8) スクワラン	4.0
9) 水酸化アルミニウムゲル	0.2
10) 軽質無水シリカ	2.0
11) ポリソルベート80	2.0
12) ヒバマタ抽出物 (全藻の水抽出物)	0.5
13) ローズマリー抽出物 (全草の50%エタノール抽出物)	0.2
14) カミツレ抽出物	0.2
15) トウニン抽出物	0.2
16) ニンジン抽出物	0.2
17) 精製水	バランス

【0061】(製造方法) ニーダーを使用し、上記成分1)、2)、6)、7)、8) 及び17) の一部を均一に配合し、成分4)、5) 及び9) を添加後均一に練合し、成分3)、10) ~ 16) 及び成分17) の残部を加え、更に均一に練合し、膏体を得た。この膏体をポリエスチルフィルム上に均一に塗布し、不織布を被せて所定の形

※のであった。

【0059】実施例13

次に示す処方及び製造方法によりシート状パック剤組成物並びにシート状パックを製造した。

【0060】

状に成型後包装し、熟成してシート状パックを製造した。得られたシート状パックは、皮膚老化の予防・改善効果に優れていた。

【0062】

【発明の効果】本発明の化粧料は、皮膚老化の予防・改善効果に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 敬子
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内
(72)発明者 森山 昌明
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

F ターム(参考) 4C083 AA111 AA112 AB222 AB282
AB312 AC012 AC072 AC102
AC122 AC172 AC182 AC302
AC422 AC442 AC521 AC522
AC542 AC582 AC641 AC642
AC741 AC742 AC902 AD042
AD092 AD152 AD212 AD352
AD492 CC01 CC04 CC05
CC07 DD08 DD23 DD31 EE12
FF05